

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292654
(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.CI. C08J 7/04
B29C 55/02
B32B 7/02
B32B 27/18
B32B 27/36
// B29K 67:00
B29L 7:00
B29L 9:00

(21)Application number : 2002-102281 (71)Applicant : TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD
(22)Date of filing : 04.04.2002 (72)Inventor : KITAZAWA SATOSHI
KUBO KOJI

(54) ANTISTATIC LAMINATED POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antistatic laminated polyester film which excels in antistatic properties and blocking resistance, and additionally excels in adhesion, back transfer properties, shaving resistance, and recovery properties.

SOLUTION: The antistatic laminated polyester film has a coating layer composed of a coating layer composition provided on at least one surface of a polyester film, and the coating layer composition comprises, based on the total of 100 pts.wt. coating layer composition, (A) 20–80 pts.wt. at least one binder to be selected from the group consisting of a polyester resin and an acrylic resin, (B) 10–60 pts.wt. antistatic agent composed of a polycationic polymer, (C) 3–20 pts.wt. fine particles having an average particle diameter of 20–120 nm, and (D) 1–15 pts.wt. surface active agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292654

(P 2003-292654 A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003.10.15)

(51) Int.C1.	識別記号	F I	テマコード	(参考)
C08J 7/04	CFD	C08J 7/04	CFD	D 4F006
B29C 55/02		B29C 55/02		4F100
B32B 7/02	104	B32B 7/02	104	4F210
27/18		27/18		D
27/36		27/36		

審査請求 未請求 請求項の数10 ○ L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-102281 (P 2002-102281)

(71) 出願人 301020226

帝人デュポンフィルム株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目1番1号

(22) 出願日 平成14年4月4日 (2002.4.4)

(72) 発明者 北澤 諭

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝
人デュポンフィルム株式会社相模原研究セ
ンター内

(74) 代理人 100099678

弁理士 三原 秀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止性積層ポリエスチルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 帯電防止性、耐ブロッキング性に優れ、しかも接着性、背面転写性、耐削れ性、回収性に優れる帯電防止性積層ポリエスチルフィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエスチルフィルムの少なくとも片面に塗布層組成物からなる塗布層が設けられ、該塗布層組成物は塗布層組成物の合計100重量部あたり、ポリエスチル樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種のバインダー樹脂(A)20~80重量部、ポリカチオンポリマーからなる帯電防止剤(B)10~60重量部、平均粒径20~120nmの微粒子(C)3~20重量部ならびに界面活性剤(D)1~15重量部からなることを特徴とする、帯電防止性積層ポリエスチルフィルム。

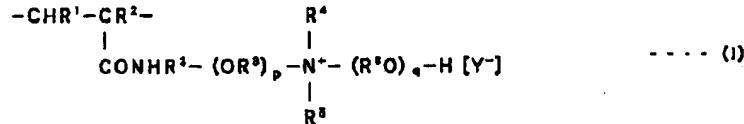
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布層組成物からなる塗布層が設けられ、該塗布層組成物は塗布層組成物の合計100重量部あたり、ポリエステル樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種のバインダー樹脂(A)20~80重量部、ポリカチオンポリマーからなる帯電防止剤(B)10~60重量部、平均粒径20~120nmの微粒子

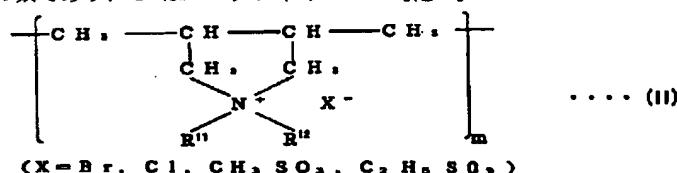
(C) 3～20重量部ならびに界面活性剤 (D) 1～15重量部からなることを特徴とする、帯電防止性積層ポリエステルフィルム。

【請求項2】 塗布層が、塗布層組成物の水性塗液をポリエチルフィルムに塗布し、乾燥、延伸して得られる塗膜である、請求項1記載の帯電防止性積層ポリエチルフィルム。

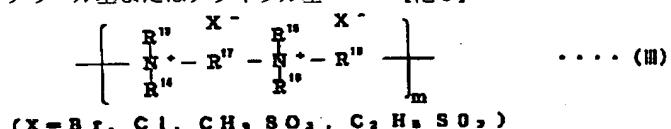
【請求項3】 水性塗液が、塗布層組成物100重量部あたりポリエステル樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のバインダー樹脂(A)3



(ただし、 R' 、 R'' はそれぞれHまたは CH_3 であり、 R^3 は炭素数が2～10のアルキレン基であり、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数が1～5の飽和炭化水素基であり、 R^6 は炭素数が2～5のアルキレン基であり、 p は1～20の数であり、 q は1～40の数であり、 Y' はハロゲンイオ



(ただし、 R^{11} 、 R^{12} は各々炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラキラル基)



(ただし、R¹³～R¹⁶は各々炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラキラル基であり、R¹¹、R¹²は各々炭素数2～10のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アレルキレン基、ヘテロ原子(O、N等)含有の2価の脂肪族基であり、mは4.0～8.0である。)

【請求項7】 ポリエステルフィルムのポリエステルが
ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレン-2,
6-ナフタレートフィルムである、請求項1乃至6のい

5～75重量部、ポリカチオンポリマーからなる帯電防止剤20～50重量部、平均粒径20～120nmの微粒子(C)5～15重量部、ならびに界面活性剤(D)3～10重量部を含有する、請求項2記載の帯電防止性積層ポリエステルフィルム。

【請求項4】 平均粒径20～120nmの微粒子が、導電性フィラーである、請求項1または2に記載の帯電防止性積層ポリエステルフィルム。

【請求項5】 平均粒径20～120nmの微粒子が、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナおよび／またはアクリルフィラーである請求項1乃至3のいずれかに記載の帶電防止性積層ポリエステルフィルム。

【請求項6】 ポリカチオンポリマーからなる帯電防止剤(B)のポリカチオンポリマーが下記式で表わされるポリカチオンポリマーのいずれかである請求項1乃至4のいずれかに記載の帯電防止性積層ポリエステルフィルム。

【化1】

ン、モノもしくはポリハロゲン化アルキルイオン、ナイトレートイオン、サルフェートイオン、アルキルサルフェートイオン、スルホネートイオンまたはアルキルスルホネートイオンである。)

【化2】

であり、 m は40~80の数である。)

【化.3】

いずれかに記載の帶電防止性積層ポリエステルフィルム。

【請求項8】 ポリエステルフィルムが白色顔料を5～25重量%含有する白色ポリエステルフィルムである請求項1乃至7のいずれかに記載の帯電防止性積層ポリエスチルフィルム。

【請求項9】 ポリエステルフィルムが厚さ100μm
でのヘースが0.5~2.0%である透明ポリエステル
フィルムである、請求項1乃至7のいずれかに記載の帶
電防止性積層ポリエステルフィルム。

【請求項10】 塗布層の上にさらに紫外線硬化インキ層または熱硬化性インキ層を設けた請求項1記載の帯電防止性積層ポリエスチルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、帯電防止性積層ポリエスチルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエスチルからなるフィルムは、包装材料用として、また印刷材料用、磁気カード用、写真材料用、磁気記録媒体用等のベースフィルムに広く使用されている。ポリエスチルフィルムは、耐水性、耐薬品性、機械的強度、寸法安定性、電気特性に優れたポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートからなるフィルムが用いられ、或は検討されているが、かかるポリエスチルフィルムは帯電し易い欠点を有している。フィルムが帯電すると、その表面にゴミやほこりが付着し、品質上のトラブルが生じる。また、フィルム加工工程で有機溶剤を用いる場合には、帯電したフィルムからの放電により引火の危険が生じる。

【0003】 このような帯電による問題の対策として、ポリエスチルフィルムに有機スルホン酸塩基等のアニオン性化合物、金属粉、カーボン粉等を練り込む方法や、ポリエスチルフィルムの表面に金属化合物を蒸着する方法等が提案され、実用化されている。しかしながら、このような方法ではフィルムの透明性が低下してしまう問題や、加工コストが高いといった問題がある。

【0004】 また、別の方法として、フィルム表面に制電性塗膜を形成する方法が種々提案され、かつ実用化されている。この制電性塗膜に含有させる帯電防止剤としては、低分子型のものや高分子型のものが知られているが、それぞれ長短所を有する。そこで、帯電防止剤はその特性を用途に合わせて使い分けられる。例えば、低分子型の帯電防止剤としては、スルホン酸塩基を有する長鎖アルキル化合物（特開平4-28728号公報）等のような界面活性剤型のアニオン系帯電防止剤が知られており、また高分子型の帯電防止剤としては、主鎖にイオン化された窒素元素を有するポリマー（特開平3-255139号公報、特開平4-288127号公報、特開平6-320390号公報）や、スルホン酸塩基変性ポリスチレン（特開平5-320394号公報）等が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、低分子型の帯電防止剤を用いた制電性塗膜では、帯電防止剤の一部が塗膜中を移動して界面に集積しフィルムの反対面等に移行する問題や、帯電防止性が経時に低下するという問題がある。一方、高分子型の帯電防止剤を用いた制電性塗膜では、良好な制電性を得るために多量の帯電

防止剤の配合が必要であったり、膜厚の厚い制電性塗膜を形成させることが必要であるため経済的でない。

【0006】 また、製品にならなかった屑フィルム（例えは、製造工程で切断除去したフィルム端部等）を回収し、フィルム製造用の再生材料として使用すると、溶融製膜の際に該再生材料中に含まれる塗膜成分が熱劣化し、得られたフィルムが著しく着色し実用性に欠ける（回収性が劣る）ものとなる等の問題が生じる。更に、フィルム同士が剥離し難い（ブロッキングする）、塗膜が削れ易い等の欠点が生じる。

【0007】 本発明の目的は、かかる従来技術の問題点を解消し、コロナ放電処理等の前処理を施すことなく低加工コストで帯電防止性被膜を塗設でき、かつ優れた帯電防止性、背面転写性、耐ブロッキング性、回収性および接着性を有する帯電防止性積層ポリエスチルフィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明本発明は、ポリエスチルフィルムの少なくとも片面に塗布層組成物からなる塗布層が設けられ、該塗布層組成物は塗布層組成物の合計10重量部あたり、ポリエスチル樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種のバインダー樹脂（A）2.0～8.0重量部、ポリカチオンポリマーからなる帯電防止剤（B）1.0～6.0重量部、平均粒径2.0～12.0nmの微粒子（C）3～20重量部ならびに界面活性剤（D）1～1.5重量部からなることを特徴とする、帯電防止性積層ポリエスチルフィルムである。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】 【ポリエスチルフィルム】 本発明においてポリエスチルフィルムを構成するポリエスチルは、ジカルボン酸成分とグリコール成分とからつくられる線状飽和ポリエスチルである。このジカルボン酸成分としては、テレルタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸を例示することができる。フィルムの機械的性質の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0011】 また、このグリコール成分としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ポリエチレングリコールを例示することができる。フィルムの剛直性の点から、エチレングリコールが好ましい。

【0012】 かかるポリエスチルのうち、ポリエチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2, 6-ナフタ

レートが、機械的特性（例えば高ヤング率）に優れ、熱的特性（例えば耐熱寸法安定性）に優れたフィルムが得られるため好ましい。

【0013】上記ポリエステルは、第三成分として上記ジカルボン酸あるいはグリコール成分を共重合したコポリエステルであってもよく、三官能以上の多価カルボン酸あるいはポリオール成分を得られるポリエステルが実質的に線状となる範囲（例えば、5mol%以下）で少量共重合したポリエステルであってもよい。

【0014】かかるポリエステルは常法により製造することができ、ポリエステルの固有粘度が0.45d₁/g以上であるとフィルムの剛性が大きい等の機械的特性が良好となるため好ましい。

【0015】上記ポリエステルには、フィルムの滑り性を良好なものとするため、滑剤として平均粒径が0.01~2.0μm程度の有機や無機の微粒子を、例えば0.01~5重量%の配合割合で含有させることができる。かかる微粒子の具体例として、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、カオリソ、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム等のような無機微粒子、架橋シリコーン樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、架橋アクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等のような耐熱性ポリマーからなる有機微粒子を好ましく挙げることができる。

【0016】前記微粒子以外にも、着色剤、帯電防止剤、有機滑剤（滑り剤）、触媒、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤を含有してもよく、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンコポリマー、オレフィン系アイオノマーのような他の樹脂を含有してもよい。

【0017】本発明におけるポリエステルフィルムの厚さは、好ましくは20~500μm、さらに好ましくは50~450μm、特に好ましくは75~300μmである。この厚さが20μm未満ではフィルムの腰が弱くなり、一方フィルムが厚すぎ、例えば500μmを超ると製膜性が劣る傾向が見られ好ましくない。

【0018】透明な帯電防止性積層ポリエステルフィルムを得る場合には、ポリエステルフィルムとして、厚さ100μmでのヘーズ0.5~2.0%の透明ポリエステルフィルムを用いることが好ましい。

【0019】白色の帯電防止性積層ポリエステルフィルムを得る場合には、ポリエステルフィルムのポリエステルには白色顔料を5~25重量%配合することが好ましい。すなわち本発明において白色の帯電防止性積層ポリエステルフィルムを得るために、酸化チタン、硫酸バリウム等の白色顔料を5~25重量%配合することが好ましい。この場合、表面光沢度は所望により任意に選択することができる。

【0020】〔塗布層〕本発明の帯電防止性積層ポリエステルフィルムにおいて、ポリエステルフィルムの少な

くとも片面には、塗布層組成物からなる塗布層が設けられる。この塗布層組成物は、ポリエステル樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のバインダー樹脂（A）20~80重量部、ポリカチオンポリマーからなる帶電防止剤（B）10~60重量部、平均粒径20~120nmの微粒子（C）3~20重量部および界面活性剤（D）1~15重量部からなる。ここで、バインダー樹脂（A）、導電性高分子ポリマー（B）、平均粒径20~120nmの微粒子（C）および界面活性剤（D）を含有する塗布層組成物の合計重量は100重量部である。

【0021】塗布層組成物の好ましい態様を以下に説明する。塗布層組成物の100重量%に対して、バインダー樹脂（A）は20~80重量%、好ましくは35~65重量%、さらに好ましくは25~75重量%含有される。バインダー樹脂（A）がこれより少ないと塗膜（帯電防止性被膜）のポリエステルフィルムへの密着力が不足し、これより多いと塗布フィルムのプロッキング性が悪化する。

【0022】塗布層組成物の100重量%に対して、ポリカチオンポリマーからなる帶電防止剤（B）は10~60重量%，好ましくは10~50重量%である。導電性高分子ポリマー（B）がこれより少ないと帯電防止性が不足し、これより多いと塗膜のポリエステルフィルムへの密着力が不足する。

【0023】塗布層組成物の100重量%に対して、平均粒径20~120nmの微粒子（C）は3~20重量%、好ましくは5~15重量%含有される。微粒子（C）がこれより少ないと塗布フィルムのプロッキング性が悪化し、これより多いと塗膜のポリエステルフィルムへの密着力が不足する。

【0024】塗布層組成物の100重量%に対して、界面活性剤（D）は1~15重量%、好ましくは3~10重量%含有される。界面活性剤がこれより少ないと水性塗液のポリエステルフィルムへの濡れ性が不足することがあり、これより多いと塗膜のポリエステルフィルムへの密着力が不足したり、耐プロッキング性が不足することがある。

【0025】〔バインダー樹脂（A）〕本発明においてバインダー樹脂（A）は共重合ポリエステル樹脂（A-1）およびアクリル系共重合体（B-2）から選ばれる少なくとも1種である。

【0026】〔共重合ポリエステル樹脂（A-1）〕共重合ポリエステル樹脂（A-1）を構成する酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、フェニルインダンジカルボン酸、ダイマー酸を例示することができる。これら成分は二種以上を用いることができる。さらに、これら成分とともにマレイン酸、フマル酸、イタコン酸

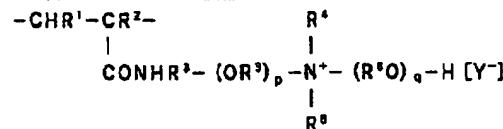
等の如き不飽和多塩基酸やp-ヒドロキシ安息香酸、p-(β -ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の如きヒドロキシカルボン酸を少割合用いることができる。不飽和多塩基酸成分やヒドロキシカルボン酸成分が共重合される場合、共重合割合は、全ジカルボン酸成分に対して高々10モル%、好ましくは5モル%以下である。また、ポリオール成分としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリ(エチレンオキシ)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシ)グリコールを例示することができる。これらは二種以上を用いることができる。かかるポリオール成分の中でもエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオールが好ましく、更にエチレングリコールが好ましい。

【0027】共重合ポリエステル樹脂(A-1)には、水性液化を容易にするために若干量の、スルホン酸塩基を有する化合物やカルボン酸塩基を有する化合物を共重合させることができ、その方が好ましい。

【0028】このスルホン酸塩基を有する化合物としては、例えば5-Naスルホイソフタル酸、5-アノニウムスルホイソフタル酸、4-Naスルホイソフタル酸、4-メチルアノニウムスルホイソフタル酸、2-Naスルホイソフタル酸、5-Kスルホイソフタル酸、4-Kスルホイソフタル酸、2-Kスルホイソフタル酸、Naスルホコハク酸等のスルホン酸アルカリ金属塩系またはスルホン酸アミン塩系化合物が好ましく挙げられる。また、このカルボン酸塩基を有する化合物としては、例えば無水トリメリット酸、トリメリット酸、無水ビロメリット酸、ビロメリット酸、トリメシン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、ジメチロールプロピオン酸等、あるいはこれらのモノアルカリ金属塩が挙げられる。なお、遊離カルボキシル基は共重合後にアルカリ金属化合物やアミン化合物を作用させてカルボン酸塩基とする。

【0029】この共重合ポリエステル樹脂(A-1)は、変性ポリエステル共重合体、たとえば前記ポリエステル共重合体をアクリル、ポリウレタン、シリコーン、エポキシ、フェノール樹脂等で変性したブロック重合体、あるいはグラフト重合体として用いることもできる。

【0030】かかる共重合ポリエステル樹脂(A-1)



は、従来から知られまたは用いられているポリエステルの製造技術によって製造することができる。例えば、

2,6-ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(特にジメチルエステル)、イソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体(特にジメチルエステル)および無水トリメリット酸をエチレングリコールおよびビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物と反応せしめてモノマーもしくはオリゴマーを形成し、その後真空下で重縮合反応せしめることによって所定の固有粘度($\eta_{\text{c},\text{D}}/\text{クロロフェノール}$ を用いて35℃で測定した固有粘度が0.2~0.8が好ましい。)の共重合ポリエステルとし、さらに遊離のカルボキシ基をアルカリ化合物またはアミン化合物と反応させて塩とする方法で製造することができる。その際、反応を促進する触媒、例えばエステル化もしくはエステル交換触媒、重縮合触媒等を用いることが好ましく、また種々の添加剤、例えば安定剤を添加することもできる。

【0031】【アクリル系共重合体(A-2)】アクリル系共重合体(A-2)の構成成分としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ソーダ、アクリル酸アンモニウム、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ソーダ、メタクリル酸アンモニウム、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリジルメタクリレート、アクリルメタクリレート、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドを例示することができる。これらのモノマーは、例えばステレン、酢酸ビニル、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジビニルベンゼン等の他の不飽和单量体と併用することもできる。

【0032】また前記アクリル系共重合体として、変性アクリル共重合体、たとえば前記アクリル共重合体をポリエステル、ポリウレタン、シリコーン、エポキシ、フェノール樹脂等で変性したブロック重合体、あるいはグラフト重合体として用いることができる。

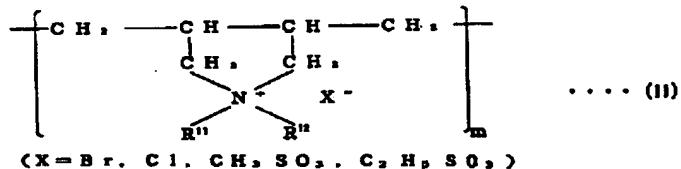
【0033】【帶電防止剤(B)】本発明において、帶電防止剤(B)としてはポリカチオンポリマーを用いるが、下記式(I)~(III)のいずれかで表わされる構造を繰り返し単位とするポリカチオンポリマーを用いることが好ましい。

【0034】

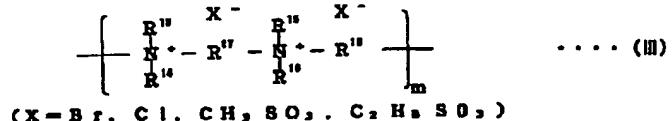
【化4】

【0035】(ただし、上記式(I)において、R¹、R²はそれぞれHまたはCH₃であり、R³は炭素数が2～10のアルキレン基であり、R⁴、R⁵はそれぞれ炭素数が1～5の飽和炭化水素基であり、R⁶は炭素数が2～10のアルキレン基であり、pは1～20の数であり、qは1～40の数であり、Y⁻はハロゲンイオンであり、モノもしくはポリハロゲン化アルキルイオン、ナイトレートイオン、サルフェートイオン、アルキルサルフェートイオン、スルホネートイオンまたはアルキルスルホネートイオンである。)上記式(I)の帯電防止剤のうち、式(I)中のY⁻がR⁷SO₃⁻で表わされるアルキルスルホネートイオン(ただし、R⁷は炭素数が1～5の飽和炭化水素基)であり、-(OR³)_pのR³がエチレン基であり、pが1～20の数、-(R⁶O)_qのR⁶がエチレン基であり、qが1～40の数であるものは、塗膜とポリエステルフィルムとの接着性、塗膜の耐熱性が良好であり、特に制電性に優れるので好ましい。

【0036】上記式(I)の帯電防止剤は、例えば下記の方法で好ましく製造することができる。すなわち、アクリル酸エステルモノマーを、乳化重合により、重量平均分子量2000～100000のポリアクリル酸エス



【0040】上記式(II)のR¹¹、R¹²は各々炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラキラル基である。これらの中で炭素数1～6の



【0042】上記式(III)のR¹¹～R¹⁴は各々炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラキラル基であり、R¹⁵、R¹⁶は各々炭素数2～10のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アレルキレン基、ヘテロ原子(O、N等)含有の2価の脂肪族基である。この脂肪族基としては、-CH(OH)CH₂-、-CH₂CH(OH)CH₂-、-CH₂CH₂NHCOCH₂CH₂CH₂-が例示される。

【0043】これらはホモポリマーでも、他の不飽和モノマーと共に重合して用いることもできる。他の不飽和モノマーと共に重合して用いる場合、上記の繰り返し単位は50mol%以上で構成されていることが好ましい。50mol%未満では帯電防止性が不足して好ましくない。

テルとし、次いでN、N-ジアルキルアミノアルキルアミン(例えば、N、N-ジメチルアミノプロピルアミン、N、N-ジエチルアミノプロピルアミン等)と反応させてアミド化し、最後に4級ヒドロキシアルキル化反応を行わせて4級カチオン対を導入することで製造できる。

【0037】帯電防止剤の平均分子量(数平均分子量)は任意であるが、3000～300000、更に5000～100000であることが好ましい。この平均分子量が3000未満であると、帯電防止剤の背面転写性が悪化する傾向があり、一方平均分子量が300000を超えると、水性塗液の粘度が高くなりすぎフィルムに均一に塗布し難くなるため好ましくない。

【0038】上記の帯電防止性被膜に用いる帯電防止剤は、前記式(I)中のY⁻が、CH₃SO₃⁻、C₂H₅SO₃⁻、またはC₂H₅SO₃⁻であり、-(OR³)_pが-(OC₂H₄)_pであり、かつpが1～5であることが好ましい。また、-(R⁶O)_qが-(C₂H₄O)_qであり、かつqが1～10であることが好ましい。

20 【0039】

【化5】

アルキル基が好ましい。

30 【0041】

【化6】

い。他の不飽和モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、クロトン酸メチル、グリシジルメタクリレート、アクリルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、エチレン、スチレン、酢酸ビニル、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジビニルベンゼン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイイン酸、フマル酸を挙げることができる。

【0044】【微粒子(C)】本発明における塗布幕には、滑り性、耐プロッキング性を良好なものとするため平均粒径20～120nmの微粒子(C)を配合する。

この微粒子（C）としては、無機または有機の微粒子を用いることができる。微粒子（C）として好ましいものは導電性フィラーである。

【0045】無機または有機の微粒子としては、例えば炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、カオリン、酸化珪素、酸化亜鉛、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコーン樹脂粒子が挙げられ、塗液の安定性、帶電防止性よりコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、架橋アクリル樹脂粒子を好ましく挙げることができる。

【0046】導電性フィラーとしては、酸化チタン、酸化スズが挙げられる。特に本用途では、帶電防止性向上と耐ブロッキング性の観点から導電フィラーの酸化スズを好ましく挙げることができる。

【0047】微粒子（C）の平均粒径は、好ましくは20～120nm、更に好ましくは20～80nmである。該微粒子の粒径が20nm未満ではフィルムがプロッキングしやすく、120nmを超えると削れが低下するので好ましくない。

【0048】【界面活性剤（D）】本発明における塗布層には、塗布層とポリエステルフィルムとの接着性を強固なものとし、帶電防止性積層フィルムの耐ブロッキング性を良好なものとするため、界面活性剤（D）を配合する。

【0049】かかる界面活性剤（D）としては、例えばアルキレンオキサイド単独重合体、アルキレンオキサイド共重合体、脂肪族アルコール・アルキレンオキサイド付加物、長鎖脂肪族置換フェノール・アルキレンオキサイド付加重合物、多価アルコール脂肪族エステル、長鎖脂肪族アミドアルコール等のノニオン系界面活性剤、4級アンモニウム塩を有する化合物、アルキルビリジニウム塩を有する化合物、スルホン酸塩を有する化合物等のカチオン系又はアニオン系界面活性剤を挙げることができ、特にノニオン界面活性剤が塗膜とベースフィルムとの接着性や制電性ポリエステルフィルムの耐ブロッキング性に対する効果が優れるため好ましい。

【0050】【製造方法】

【水性塗液】本発明において塗布層は、上記の塗布層組成物を含む水性塗液を、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布し、乾燥、延伸することにより塗設する。用いる水性塗液は、水を媒体とし、前記成分の組成物が溶解および/または分散されているものである。なお、水性塗液には、塗液の安定性を助ける目的で若干量の有機溶剤を含ませても良い。この有機溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールを例示することができる。有機溶剤は複数種含まれていてもよい。

【0051】本発明において、水性塗液には本発明の目

的を損なわない範囲で、他の界面活性剤、紫外線吸収剤、顔料、潤滑剤、ブロッキング防止剤、水溶性高分子樹脂、オキサゾリン、メラミン、エボキシ、アジリジン等の架橋剤や他の帶電防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0052】本発明における水性塗液中の固形分濃度は、通常30重量%以下であり、0.5～30重量%であることが好ましい。この割合が0.5重量%未満であると、ポリエステルフィルムへの塗れ性が不足し、また30重量%を超えると被膜外観が悪化するので好ましくない。

【0053】【塗布幕の塗設】本発明においては、上述の水性塗液をポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布するが、このフィルムとしては結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムが好ましい。この配向結晶が完了する前のポリエステルフィルムとしては、ポリエステルを熱溶融してそのままフィルム状とした未延伸フィルム、未延伸フィルムを縦方向または横方向の何れかの方向に延伸した一軸延伸フィルム、未延伸フィルムを縦方向および横方向の二方向に低倍率で延伸した更に延伸可能な二軸延伸フィルム（最終的に縦方向および横方向に再延伸して配向結晶化を完了させる前の二軸延伸フィルム）を例示することができる。

【0054】ポリエステルフィルムへの水性塗液の塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用できる。例えばロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、リバースコート法、ロールプラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法およびカーテンコート法を単独または組み合わせて適用すると良い。

【0055】塗布量は走行しているフィルム1m²あたり0.5～50g、さらには5～30gが好ましい。最終乾燥塗膜（被膜）の厚さとしては0.02～1μm、好ましくは0.05～0.8μmである。塗膜の厚さが0.02μm未満であると帶電防止性が不十分となり、1μmを超えると耐ブロッキング性が低下する。塗布はフィルムの用途に応じて片面のみに行うことも両面に行うこともできる。塗布後、乾燥することにより均一な塗膜となる。

【0056】本発明においては、ポリエステルフィルムに水性塗液を塗布した後、乾燥、好ましくは延伸処理を行うが、この乾燥は90～130℃で2～20秒間行うのが好ましい。この乾燥は延伸処理の予熱処理ないし延伸時の加熱処理をかねることができる。ポリエステルフィルムの延伸処理は、温度70～140℃で縦方向に2.5～7倍、横方向に2.5～7倍、面積倍率で8倍以上、さらには9～28倍延伸するのが好ましい。再延伸する場合には、1.05～3倍の倍率で延伸するのが好ましい（但し、面積倍率は前記と同じ）。延伸後の熱固定処理は最終延伸温度より高く融点以下の温度で1～

30秒行うのが好ましい。例えばポリエチレンテレフタートフィルムでは170~240°Cで2~30秒熱固定するのが好ましい。

【0057】かくして得られた帯電防止性積層ポリエチルフィルムは、帯電防止性、耐ブロッキング性、接着性、背面転写性等に優れた、電子材料包装用フィルム、印刷材料、磁気カード（例えばテレホンカード、プリペードカード）、ICカード、電子材料、グラフィック材料、製版フィルム、OHPフィルム、ラベルに有用である。

【0058】[印刷インキ層] 本発明の帯電防止性積層ポリエチルフィルムには、塗布層の一部もしくは全部の上に印刷インキ層を設けることができる。この印刷インキ層は特に限定されないが、従来より知られている紫外線硬化型印刷インキ、電子線硬化型インキ、感熱記録型インキ等を用いることができる。

ランクA： 剥離力 $\leq 10\text{ g}$ (耐ブロッキング性良好)

ランクB： $10\text{ g} < \text{剥離力} \leq 30\text{ g}$ (耐ブロッキング性やや不良)

ランクC： $30\text{ g} < \text{剥離力}$ (耐ブロッキング性不良)

【0062】3. 背面転写性

帯電防止性積層ポリエチルフィルムのサンプルフィルムの塗布層塗設面と非塗設面とを重ねて 6 kg/cm^2

ランクA： $\theta \geq 55^\circ$

ランクB： $55^\circ > \theta \geq 48^\circ$

ランクC： $48^\circ > \theta$

水接触角は上記サンプルフィルムを、非塗布面を上にして接触角測定装置（エルマ社製）にセットし、温度23°Cの条件にて水滴を落下させてから1分後の接触角を読み取ることにより測定する。なお、背面転写性が全く無いフィルムの水接触角は60~72°であり、背面転写性良好なフィルムの水接触角は55°以上であり、背面転写性が著しい（背面転写性不良）フィルムの水接触角は48°未満である。

【0063】4. 耐削れ性

20mm幅に切断したフィルムサンプルを用い、フィルムの塗布層塗設面を直径10mmの円柱状ステンレス製固定バーにあてて200gの荷重を加えた状態で80m走行させた後、バーに付着した塗布層の白粉を観察し、耐削れ性を下記の通り評価する。

ランクA：バーに白粉の付着が無い（耐削れ性良好）

ランクB：バーに白粉がやや付着する（耐削れ性やや不良）

ランクC：バーに白粉が多量に付着する（耐削れ性不良）

【0064】5. 再生フィルムの着色度（回収性）

塗布層を設けないフィルムを粉碎し、押出機にて約300°Cで溶融しチップ化し、次いで得られたチップを用いて溶融製膜し、プランクフィルムを作成する。このフィルムの着色度をプランクとする。一方、塗布層を設けないサンプルフィルムを粉碎し、押出機にて約300°Cで

【0059】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。各種物性は下記の方法により評価した。

【0060】1. 表面固有抵抗（帯電防止性）

サンプルフィルムの表面固有抵抗を、タケダ理研社製固有抵抗測定器を使用し、測定温度23°C、測定湿度60%の条件で、印加電圧500Vで1分後の表面固有抵抗値（Ω/□）を測定する。なお、表面固有抵抗値は 3×10^{12} (Ω/□) 以下が好ましく、 3×10^{11} 以下が更に好ましい。

【0061】2. 耐ブロッキング性

50mm幅に切断したサンプルフィルムの塗布層塗設面と非塗設面とを重ねあわせ、 50 kg/cm^2 の荷重下、 $60^\circ\text{C} \times 80\% \text{RH}$ にて17時間処理した後、塗設面と非塗設面との剥離力を測定し、耐ブロッキング性を下記の通り評価する。

ランクA： 剥離力 $\leq 10\text{ g}$ (耐ブロッキング性良好)

ランクB： $10\text{ g} < \text{剥離力} \leq 30\text{ g}$ (耐ブロッキング性やや不良)

ランクC： $30\text{ g} < \text{剥離力}$ (耐ブロッキング性不良)

20°の荷重を加え、 $50^\circ\text{C} \times 70\% \text{RH}$ の条件で17時間処理した後、非塗布面の水接触角（θ：背面転写性的代用特性）を測定し、下記の基準により評価する。

ランクA： (背面転写性良好)

ランクB： (背面転写性やや良好)

ランクC： (背面転写性不良)

溶融しチップ化し、次いで得られたチップを用いて溶融製膜し、再生フィルムを作成する。このフィルムの着色度を下記の基準により評価する。

ランクA：着色度がプランクフィルム並み

ランクB：フィルムがやや着色している

ランクC：フィルムの着色度が大で実用性に欠ける

【0065】6. UVインキの接着性

サンプルフィルムの塗膜塗設面に紫外線硬化型印刷インキ（東洋インキ製フラッシュドライFDO紅APN）をR1テスター（明製作所製）により印刷した後、中圧水銀灯（80W/cm、一灯式；日本電池製）UVキュア装置でキュアリングを行い、厚み3.0μmのUVインキ層を形成する。このUVインキ層上にセロハンテープ（18mm幅；ニチバン製セロテープ）を15cmの長さに貼り、この上を2Kgの手動式荷重ロールで一定の荷重を与え、フィルムを固定してセロハンテープの一端を90°方向に剥離することにより剥離接着力を評価する。接着性は次の基準で評価する。

ランクA：インキ層が全く剥離しない（インキ接着性良好）

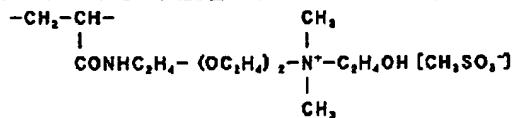
ランクB：塗膜とインキ層間が部分的に凝集破壊状に剥離する（インキ接着性やや良好）

ランクC：塗膜とインキ層間が層状に剥離する（インキ接着性不良）

【0066】【実施例1】 固有粘度（オルソクロロフェ

15

ノール、35°C) 0.65であり、粒子径1.7μmの多孔質SiO₂を0.01wt%含むポリエチレンテレフタレート(PET)を溶融して冷却ドラム上にキャストし、次いで得られた未延伸フィルムを縦方向に3.6倍延伸した。この一軸延伸フィルムの片面に、酸成分がテレフタル酸(67モル%)、イソフタル酸(27モル%)および5-Naスルホイソフタル酸(6モル%)、グリコール成分がエチレングリコール(30モル%)、ジエチレングリコール(40モル%)およびネオペンチルグリコール(30モル%)よりなる共重合ポリエステル



10 【化7】

16

ル(Tg=51°C)(A-1)56wt%、下記式(I-1)で示される高分子帯電防止剤(B-1)30wt%、平均粒径80nmのコロイダルシリカ粒子(C-1)5wt%、ならびにポリオキシエチレンラウリルエーテル9wt%からなる固形分組成(塗布層組成物)の10wt%水性液を4g/m²(wt)の塗布量でマイクログラビアコート法にてフィルムの片面に塗布した。

【0067】

20 【表1】

比率を表1に示すように変える以外は、実施例1と同様にして帯電防止性積層ポリエステルフィルムを得た。この帯電防止性積層ポリエステルフィルムの帯電防止性塗布層面の特性を表2にまとめて示す。

【0070】

20 【表1】

【0068】乾燥後、横方向に3.6倍延伸し、230°Cで熱処理して厚さ100μmの帯電防止性塗布層を塗設した帯電防止性積層ポリエステルフィルムを得た。このフィルムはヘーズが0.9%だった。この帯電防止性積層ポリエステルフィルムの帯電防止性塗布層面の特性を表2にまとめて示す。

【0069】【実施例2~10】塗布層組成物の種類と

バインダー(A)	カチオンポリマー(B)			樹脂子(C)			界面活性剤(D)	
	重剤	添加量	重剤	添加量	樹脂子	添加量	樹脂	添加量
実施例1 A-1	56	B-1	30	C-1	5	D-1	9	
実施例2 A-2	56	B-1	30	C-1	5	D-1	9	
実施例3 A-2	56	B-2	30	C-1	5	D-1	9	
実施例4 A-2	56	B-3	30	C-1	5	D-1	9	
実施例5 A-2	51	B-2	30	C-2	10	D-1	9	
実施例6 A-2	63	B-1	30	C-3	8	D-1	9	
実施例7 A-2	61	B-1	30	C-4	10	D-1	9	
実施例8 A-2	73	B-1	8	C-2	10	D-1	9	
実施例9 A-2	28	B-1	55	C-2	10	D-1	9	
実施例10 A-2	46	B-1	30	C-2	15	D-1	9	
実施例11 A-1	56	B-1	30	C-2	5	D-1	9	
実施例12 A-1	56	B-1	30	C-2	5	D-1	9	
比較例1 A-2	16	B-1	65	C-2	10	D-1	9	
比較例2 A-2	76	B-1	5	C-2	10	D-1	9	
比較例3 A-2	36	B-1	30	C-2	25	D-1	9	
比較例4 A-2	60	B-1	30	C-2	1	D-1	9	
比較例5 A-1	56	B-4	25	C-2	10	D-1	9	
比較例6 A-1	56	B-5	25	C-2	10	D-1	9	
比較例7 A-2	51	B-1	30	C-5	10	D-1	9	
比較例8 A-2	51	B-1	30	C-6	10	D-1	9	

【0071】表1においてアクリル共重合体(A-2)は、下記の化合物である。

(A-2) : メタクリル酸メチル(4.5mol%)、アクリル酸エチル(4.0mol%)、アクリロニトリル(1.0mol%)、およびN-メチロールメタクリリアミド(5mol%)から作成されたノニオン性アクリル共重合体(数平均分子量: 235000、Tg = 34°C)

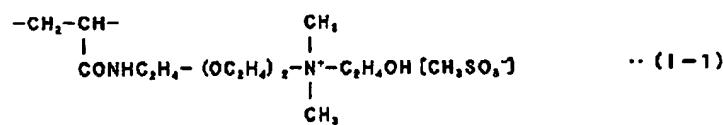
表1において、帶電防止剤(B-1、B-2、B-3)、微粒子(C-1、C-2、C-3、C-4)は、下記の化合物である。

帶電防止剤

(B-1) : 下記化合物(I-1)

【0072】

【化8】

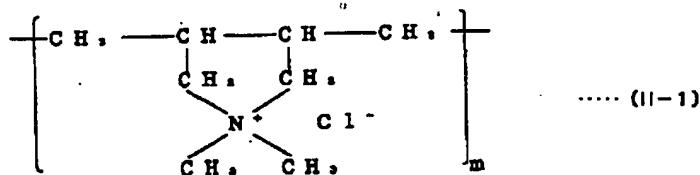


【0073】(B-2) : 下記化合物(I-I-1)

【0074】

【化9】

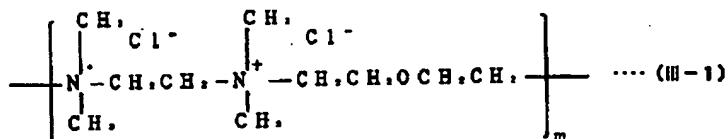
19



20

【0075】(B-3) : 下記化合物 (III-1)

【0076】



【0077】微粒子

(C-1) : 平均粒径 80 nm のコロイダルシリカ粒子

(C-2) : 平均粒径 40 nm の架橋アクリル樹脂粒子

(C-3) : 平均粒径 100 nm の酸化チタン粒子

【化10】

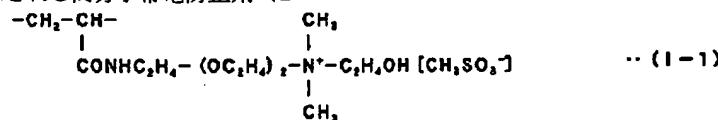
(C-4) : 平均粒径 40 nm の酸化スズ粒子

【0078】

【表2】

	表面荷電抵抗 (Ω/□)	耐ブロッキング性	會面伝導性	耐引れ性	再生フィルム の着色度	UVインキ 接着性
実施例 1	3×10^{10}	A	A	A	A	A
実施例 2	5×10^{10}	A	A	A	A	A
実施例 3	1×10^{11}	A	A	A	A	A
実施例 4	2×10^{11}	A	A	A	A	A
実施例 5	3×10^{11}	A	A	A	A	A
実施例 6	6×10^{11}	A	A	A	A	A
実施例 7	3×10^{12}	A	A	A	A	A
実施例 8	5×10^{12}	A	A	A	A	A
実施例 9	8×10^{12}	B	A	A	B	A
実施例 10	4×10^{13}	A	A	A	A	A
実施例 11	7×10^{13}	A	A	A	A	A
実施例 12	4×10^{14}	A	A	A	A	A
比較例 1	7×10^9	B	A	A	B	C
比較例 2	3×10^{13}	A	A	A	A	A
比較例 3	4×10^{10}	A	A	C	A	A
比較例 4	5×10^{10}	C	A	A	A	A
比較例 5	8×10^{10}	A	A	C	A	A
比較例 6	9×10^{10}	A	C	A	A	A
比較例 7	6×10^{11}	C	A	A	A	A
比較例 8	5×10^{12}	A	A	C	A	A
比較例 9	5×10^{13}	A	A	A	A	C

【0079】[実施例 11] 固有粘度 (オルソクロロフエノール、35°C) 0.65 のポリエチレンテレフタレート (PET) 9.0 wt % と平均粒径 0.4 μm の酸化チタン 1.0 wt % からなる組成物を溶融して冷却ドラム上にキャストし、次いで得られた未延伸フィルムを縦方向に 3.6 倍延伸した。この一軸延伸フィルムの片面に酸成分がテレフタル酸 (67 モル%)、イソフタル酸 (27 モル%) および 5-Na スルホイソフタル酸 (6 モル%)、グリコール成分がエチレングリコール (30 モル%)、ジエチレングリコール (40 モル%) および ネオペンチルグリコール (30 モル%) よりなる共重合ポリエステル ($T_g = 51^\circ\text{C}$) (A-1) 5.6 wt %、下記式 (I-1) で示される高分子帶電防止剤 (B-



1) 3.0 wt %、平均粒径 80 nm のコロイダルシリカ粒子 (C-1) 5 wt %、ならびにポリオキシエチレンラウリルエーテル 9 wt % からなる固体分組成 (塗布層組成物) の 1.0 wt % 水性液を 4 g/m² (wet) の塗布量でマイクログラビアコート法にてフィルムの片面に塗布した。乾燥後、横方向に 3.6 倍延伸し、230 °C で熱処理して厚さ 1.88 μm の帶電防止性積層ポリエチルフィルムを得た。この帶電防止性積層ポリエチルフィルムの帶電防止性塗布層面の特性を表 2 にまとめ示す。

【0080】

【化11】

【0081】[実施例 12] ポリエチレンテレフタレート (PET) をポリエチレンナフタレート (PEN) に

変える以外は、実施例1と同様にして帯電防止性積層ポリエスチルフィルムを得た。このフィルムの帯電防止性塗布層面の特性を表2にまとめて示す。

【0082】[比較例1~8] 塗布層組成物の種類と比率を表1に示すように変える以外は、実施例1と同様にして帯電防止性被膜被服二軸延伸ポリエスチルフィルムを得た。このフィルムの特性を表2に示す。

【0083】表1において、帯電防止剤(B-4、B-5)、微粒子(C-5、C-6)は、下記の化合物である。

帯電防止剤

(B-4) : ポリスチレンスルホン酸Na(ケミスターSA-9、三洋化成製)

(B-5) : ドデシルベンゼンスルホン酸Na
微粒子

(C-5) : 平均粒径10nmのコロイダルシリカ粒子

(C'-6) : 平均粒径160nmの架橋アクリル樹脂粒子

【0084】[比較例9] 実施例1において、塗布層組成物をコーティングをせずに得た二軸延伸ポリエスチルフィルムの特性を表1に示す。

【0085】

【発明の効果】本発明によれば、帯電防止性、耐ブロッキング性に優れ、しかも接着性、背面転写性、耐削れ性、回収性に優れる帯電防止性積層ポリエスチルフィルムを提供することができる。本発明の帯電防止性積層ポリエスチルフィルムは、電子材料包装用フィルム、印刷材料、磁気カード(例えばテレホンカード、プリベードカード)、ICカード、電子材料、グラフィック材料、製版フィルム、OHPフィルム、ラベル等に有用な、特にICキャリアテープ、キャリアケース等の電子部品包装用に有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	識別記号	マーク(参考)
// B 2 9 K	67:00	
B 2 9 L	7:00	
	9:00	
(72) 発明者	久保 耕司 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュポンフィルム株式会社相模原研究センター内	F I B 2 9 K 67:00 B 2 9 L 7:00 9:00 F ターム(参考) 4F006 AA35 AB24 AB32 AB35 AB64 AB65 AB73 AB74 AB76 BA07 CA02 CA03 CA07 DA04 4F100 AA19B AA19C AA20B AA20C AK01B AK01C AK25B AK25C AK41A AK41B AK41C AK42A BA02 BA03 BA04 BA05 BA06 BA07 BA10B BA10C BA10D BA10E CA13C CA18B CA18C CA21B CA21C CA22B CA22C CA23B CA23C DE01B DE01C EH46B EH46C EJ37B EJ37C EJ86B EJ86C HB31D HB31E JB09B JB09C JB13D JB13E JB14D JB14E JG01B JG01C JG03 JN01A YY00A YY00B YY00C 4F210 AA24 AA26 AB09 AB10 AB12 AC06 AE03 AG01 AG03 QC06 QD08 QG01 QG18